

## Heteroionos talajoszlopok kationmegkötésének kromatográfiai értelmezése

FILEP GYÖRGY

*Agrártudományi Egyetem, Debrecen*

A talajon átszivárgó sóoldatok által előidézett kémiai változások számításával, illetve a szilárd és folyékony fázis megváltozott kationösszetételének előrejelzésével ez ideig több kutató foglalkozott. A számítások alapjául az ioncserés és az adszorpciós oszlopkromatográfia elméletei szolgáltak, s a különböző szerzők (a választott modellektől függően) egyszerűbb vagy bonyolultabb összefüggésekhez jutottak.

RIBLE és DAVIS [12] DE VAULT egyensúlyi kromatográfiai elméletét [14] használta a monoionos talaj Na- vagy Mg-megkötésének közelítő jellemzésére. BOWER et al. [2] HIESTER és VERMEULEN [5] reakciókinetikai megközelítése alapján számították a talajból távozó oldat (effluens) Na- vagy Mg-koncentrációját. LAI és JURINAK [6, 7] a LAPIDUS és AMUNDSON [8] által javasolt egyensúlyi modellt tanulmányozták és alkalmassá tették nem lineáris adszorpciós függvények leírására is. A bonyolult számításokat elektronikus számítógéppel végezték. REINIGER et al. [10] számítógépes szimulációs modell felhasználásával adták meg a szilárd fázishoz kötött kation koncentrációprofilját. FILEP [3, 4] a HIESTER—VERMEULEN elméletből (Na—Ca-cserére) kapott egyszerű összefüggések és a Gapon-féle konstans segítségével jellemezte a talaj által visszatartott nátrium mélységbeni eloszlását Ca-talajon. Az ilyen megközelítés alkalmazhatóságát később RÉDLY és SZABOLCS [11] is bizonyította.

Az idézett közleményekből, de a témával foglalkozó összefoglaló munkákból [1, 9] is az tűnik ki, hogy a kromatográfiai elméleteket főként monoionos talajoszlopok cserereakcióinak leírására alkalmazták. Heteroionos rendszerekre vonatkozóan csak néhány próbálkozásról van tudomásunk, ezért indokoltnak láttuk, hogy a kétkationos talajoszlopok és kicserélő oldatok kölcsönhatása során fellépő változásokat is tanulmányozzuk, s a kationok mélység szerinti megoszlásának elméleti értelmezését megkíséreljük. A törvényszerűségek vizsgálatát ez esetben is a reakciókinetikai elméletből [5, 15] kiindulva végeztük.

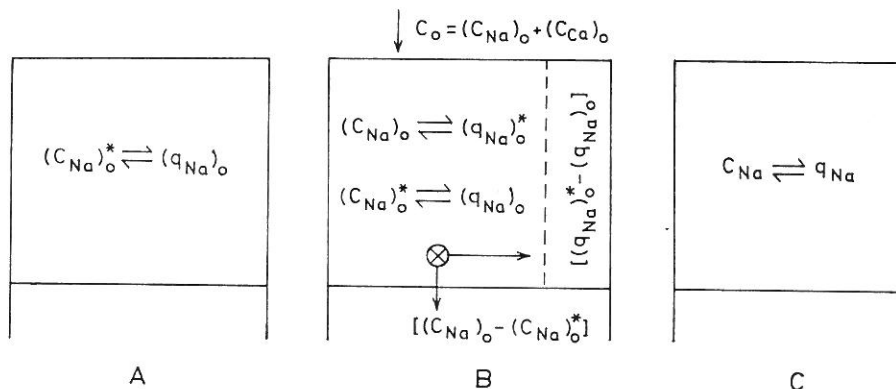
### Elmélet

Nyilvánvaló, hogy az egykationos rendszerekhez viszonyítva, jóval összetettebbek a folyamatok akkor, ha mind a talajoszlop, mind a betáplált oldat már eredetileg is két kationt tartalmaz. A folyamatok összefonódását (pl.  $\text{Na}^+$ - és  $\text{Ca}^{2+}$ -ionokat tartalmazó oldat és talaj kölcsönhatása során) az alábbiak szerint lehet nyomon követni.

Legyen a vizsgált (adszorbeálódó) Na-ion kezdeti koncentrációja az oszlopban:  $(C_{Na})_0^*$ ; mely egy meghatározott mennyiségű adszorbeált Na-ionnal  $[(q_{Na})_0]$  van egyensúlyban. Ha a talajra vitt  $C_0$ -koncentrációjú oldat nátrium-tartalma:  $(C_{Na})_0$ ; az oszlopban csupán  $[(C_{Na})_0 - (C_{Na})_0^*]$ -nak megfelelő mennyiség fog lefelé mozogni. Az oldat  $(C_{Na})_0$  koncentrációja viszont egy  $[(q_{Na})_0^*]$  adszorbeált mennyiséggel tartana egyensúlyt, a vizsgált rétegben tehát  $[(q_{Na})_0^* - (q_{Na})_0]$  cserélhető Na-ion marad vissza. Végül is egy  $C_{Na}$  oldatkonzentráció és egy ennek megfelelő adszorbeált Na-tartalom  $(q_{Na})$  lesz található adott oszlopmélységnél.

A tanulmányozott kation megoszlása tehát — többek között — a talajban eredetileg jelenlevő mennyiségétől és a betáplált oldatban mért koncentrációjától függ.

Az elmondottak áttekintését elősegíti az 1. ábrán bemutatott séma.



1. ábra

Részben telített (heteroionos) oszlop Na-megkötésének sémája.  $(C_{Na})_0 > (C_{Na})_0^*$  A) Eredeti állapot. B) Az oldat betáplálása során. C) Az áramlás megszűntekor.

Az ábrán alkalmazott jelölések:

$(C_{Na})_0^*$  = a kezdeti Na-koncentráció, a  $C_0$  összes koncentrációjú talajoldatban mekv/cm<sup>3</sup>

$(C_{Na})_0$  = Na-koncentráció a talajra vitt oldatban, mekv/cm<sup>3</sup>

$C_0$  = a betáplált oldat össz. koncentrációja, mekv/cm<sup>3</sup>

$C_{Na}$  = a Na-koncentráció a talajoldatban az oszlop adott mélységénél, a folyamat végén, mekv/cm<sup>3</sup>

$(q_{Na})_0$  = a talaj eredeti kicserélhető Na-tartalma, mekv/g

$(q_{Na})_0^*$  = a talajba jutó oldat  $(C_{Na})_0$  koncentrációjának megfelelő kicserélhető Na-mennyisége, mekv/g

$q_{Na}$  = a talaj által megkötött kicserélhető Na, az egyensúly kialakulása után, meghatározott oszlopmélységénél, mekv/g.

A talajoldat Na-koncentrációja, s a vele egyensúlyban levő adszorbeált nátrium-tartalom közötti összefüggés a következőképpen adható meg [15]:

$$(C_{Na})_0^* = \frac{C_0 \cdot (q_{Na})_0}{(1 - K) \cdot (q_{Na})_0 + K \cdot q_{Na}} \quad (1)$$

$$(q_{\text{Na}})_0 = \frac{K \cdot Q \cdot (C_{\text{Na}})_0^*}{(K - 1) \cdot (C_{\text{Na}})_0^* + C_0} \quad (2)$$

Ugyanígy felírhatjuk, hogy

$$(q_{\text{Na}})_0^* = \frac{K \cdot Q \cdot (C_{\text{Na}})_0}{(K - 1) \cdot (C_{\text{Na}})_0 + C_0} \quad (3)$$

Az oldatokkal érintkező heteroionos talajoszlópok Na-ionjai megoszlásának számítására — a reakciókinetikai elmélet alkalmazásával — a következő egyenleteket kaptuk ( $K < 1$ ):

$$q_{\text{Na}} = (q_{\text{Na}})_0 + \frac{[(q_{\text{Na}})_0^* - (q_{\text{Na}})_0] \cdot [(K - 1) \cdot (C_{\text{Na}})_0 + C_0]}{[(K - 1) \cdot [(C_{\text{Na}})_0^* - (C_{\text{Na}})_0]]} \cdot \left\{ [(K - 1) \cdot (C_{\text{Na}})_0^* + C_0] \cdot \sqrt{\frac{V - X \cdot \alpha}{K \cdot Q \cdot t_{\text{fs}} \cdot X \cdot C_0}} - 1 \right\} \quad (4)$$

$$C_{\text{Na}} = (C_{\text{Na}})_0^* + \frac{1}{1 - K} \cdot \left[ (K - 1) \cdot (C_{\text{Na}})_0^* + C_0 - \sqrt{\frac{K \cdot Q \cdot t_{\text{fs}} \cdot X \cdot C_0}{V - X \cdot \alpha}} \right] \quad (5)$$

ahol  $V$  = a talaj felületegységére vitt kicserélő oldat mennyisége  $\text{cm}^3/\text{cm}^2$ ;  $X$  = oszlopmélység,  $\text{cm}$ ;  $Q$  = a talaj adszorpciós kapacitása  $\text{mekv/g}$ ;  $K$  = Gapon-típusú cserekonstans;  $t_{\text{fs}}$  = a talaj térfogatsúlya  $\text{g/cm}^3$ ;  $\alpha$  = az oszlop oldattényezője (a talaj térfogatának vízzel telt hányada).

A közölt egyenletekkel különböző influens térfogatok esetében is lehet számítani az adszorbeált nátrium mennyiségét, és a talajoldat Na-koncentrációját az oszlop bármelyik mélységére. Az egyenleteket Na + Ca és Na + Mg-tartalmú rendszerekre alkalmaztuk. Az összehasonlítások megkönnyítése céljából ugyanolyan oldatkoncentrációkat vettünk figyelembe és ugyanazon talajparaméterekkel dolgoztunk, mint a korábban vizsgált [3, 4] homoionos oszlopoknál:

### Anyagok és módszerek

Az egyenletek kísérleti ellenőrzését vályog mechanikai összetételű, gyengén kilúgzott csernozjom talaj felső (0–20  $\text{cm}$ -es) rétegéből vett mintákkal végeztük. A légszáraz minták egy részét  $\text{CaCl}_2$ -oldattal Ca-talajjává, másik részét pedig NaCl-os mosással, Na-talajjává alakítottuk. A továbbiakban e talajok 0,2–2  $\text{mm}$  közötti morzsafrakcióit használtuk. A Ca-talaj és a Na-talaj megfelelő arányú keverékéből 4,5  $\text{cm}$  Ø-jű, 16  $\text{cm}$  magas oszlopokat készítettünk, majd különböző mennyiségű, ismert Na : Ca arányú 0,05 N-oldatokat vittünk az oszlopokra. (Az átfolyási sebességet 0,01  $\text{cm}^3/\text{cm}^2$ -re állítottuk be.)

A kisebb oldattérfogat 150  $\text{mm}$  vízborításnak (15  $\text{cm}^3/\text{cm}^2$ ), a nagyobb oldatmennyiség pedig 700  $\text{mm}$  csapadéknak (70  $\text{cm}^3/\text{cm}^2$ ) felelt meg. Az olda-

tok átszüremlése után az oszlopokat 5-5 rétegre (0–2 cm; 5–8 cm; 8–12 cm; 12–16 cm) osztottuk. A rétegek kicserélhető és vízdoldható Na-tartalmát az Agric. Handbook No. 60 kézikönyvben [13] leírt módszerekkel mértük meg.

Egy másik kísérletsorozatnál Na + Mg kationokat tartalmazó rendszereket vizsgáltunk.

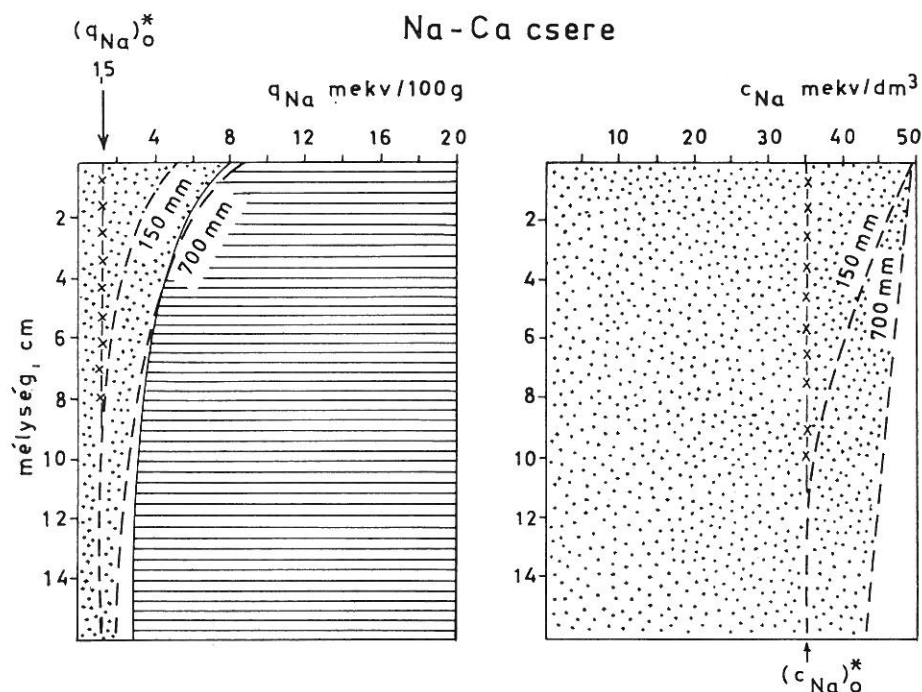
### Az eredmények értékelése

A számításhoz szükséges kiindulási adatokat az 1. táblázatban összesítettük. A  $K_{Na-Ca}$  és  $K_{Na-Mg}$  csereállandókat a korábban közöltek szerint [4] határoztuk meg.

A táblázat adataiból — (4) és (5) összefüggések alapján — számított értékeket a 2. ábra mutatja.

Az ábrán közölt cseregörbékből kitűnik egyrészt az, hogy a nagy Na-tartalmú kicserélő oldat térfogatának növekedésével egyértelműen nő a talaj által megkötött nátrium mennyisége. Másrészt kifejezésre jut, hogy a Na-megkötés kisebb mértékű Ca-talajon, mint Mg-talajon. Az elméleti és a kísérleti adatok jó egyezése, a közölt egyenletek alkalmasságát bizonyítja. A viszonylag kis eltérések valószínű okára előző közleményünkben [3, 4] már utaltunk.

A két-két kationos talajokban lejátszódó ioncsere-reakciók tanulmányozásával az eddigieknél jobban megközelíthetjük s pontosabban megítélhetjük



2.

A Na-ionok megoszlása heteroionos csernozjom talajoszlopokban.

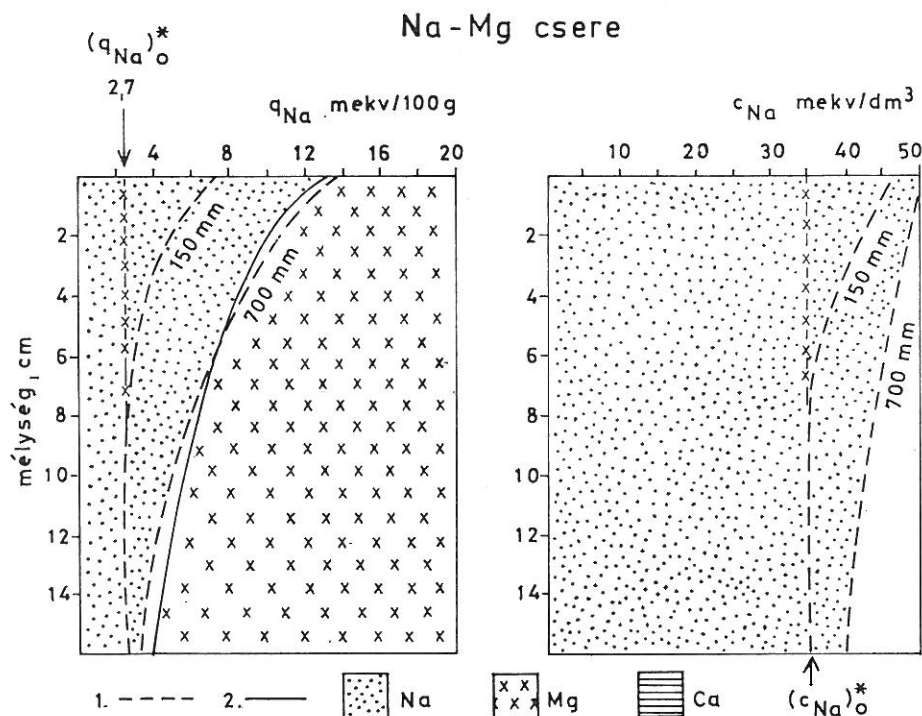
## 1. táblázat

A heteroionos talaj—talajoldat rendszerek kezdeti állapotának jellemzői

| Jelölés        | Na + Ca                                   | Na + Mg                                   |
|----------------|---|---|
|                | talaj—oldat rendszer                      |   |
| $C^0$          | 0,05 mekv/dm <sup>3</sup>                 | 0,05 mekv/dm <sup>3</sup>                 |
| $(C_{Na})_0$   | 0,045 „                                   | 0,045 „                                   |
| $(c_{Na})_0^*$ | 0,035 „                                   | 0,035 „                                   |
| $(q_{Na})_0$   | 0,015 mekv/kg                             | 0,027 mekv/g                              |
| $(q_{Na})_0^*$ | 0,03 „                                    | 0,076 „                                   |
| $Q$            | 0,193 „                                   | 0,193 „                                   |
| $\alpha$       | 0,46 —                                    | 0,46 —                                    |
| $K$            | 0,025 —                                   | 0,073 —                                   |
| $V$            | 15 és 70 cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> | 15 és 70 cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> |
| $t_{fs}$       | 1,05 g/cm <sup>3</sup>                    | 1,05 g/cm <sup>3</sup>                    |

a természetes körülmények között bekövetkezett változásokat, mivel a talajok tulajdonságainak kialakításában általában egy vagy két domináló kation játszik elsődleges szerepet (pl. Na<sup>+</sup> és Ca<sup>2+</sup> vagy Ca<sup>2+</sup> és Mg<sup>2+</sup>, illetve Ca<sup>2+</sup> és H<sup>+</sup> stb.).

Felvetődhet azonban a kérdés, hogy van-e konkrét jelentősége a kromatográfiai megközelítésnek a szolonyec talajok kicserélhető Na-görbéinek (s álta-

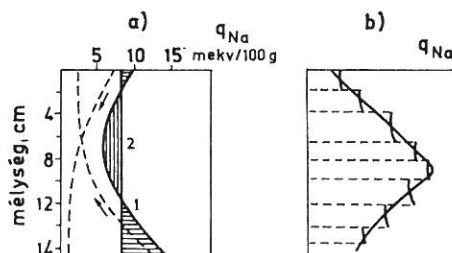


ábra

1. Számított. 2. Mért adat.

lában a talajok kicserélhető kationjai eloszlásának) értékelésénél. A szolonyec talajokban ugyanis a kicserélhető nátrium mélységbeni eloszlása nem felel meg az ismertetett képnek, mivel nem a felszínen, hanem attól lejjebb találjuk az adszorbeált Na maximumát.

Első rátekintésre úgy tűnhet, hogy természetes körülmények között nem, vagy legalábbis nem az ismertetett módon érvényesülnek a kromatográfia törvényszerűségei, ezért nem érdektelen néhány gondolatot felvetni a fentiekkel kapcsolatban. A kérdés megítéléséhez figyelembe kell venni, hogy a tárgyalta kromatográfiai eloszlás csak közel homogén adszorbens esetén érvényesül az ismert formában, inhomogén (rétegezett) oszlopokban viszont — amilye-



3. ábra

A kromatográfiai eloszlás összetettsége, változó le-, illetve felfelé áramló oldatok hatása alatt álló talajoknál. a) Egy adott rétegben. b) A talajszelvényben. 1. Jelleggörbe. 2. Átlagérték. Nyíl az áramlás irányát jelzi.

nek a természetes talajok is — az adszorbens cserekapacitása (s ezzel összefüggésben a K konstans értéke), a közeg oldattényezője, a szilárd fázis térfogatsúlya stb. rétegenként változik, de az egyes rétegek vastagsága is más és más. Kötöttebb, rosszabb vízgazdálkodású szintekben emellett az átfolyási sebesség is csökken, mely egyébként azonos feltételek mellett is, módosítja a kationmegkötés mértékét. Fentiek miatt a kromatográfiai eloszlás rétegenként eltérő.

Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a csapadék kilúgozó hatása, valamint a változó le- és felfelé történő nedvességmozgás miatt, a cseregörbék nem az ismertetett egyszerű formában jelennek meg, hanem (egy adott rétegben is) a kétirányú anyagáramlás jelleggörbéként érzékelhetők (3. ábra a)). Az egész szelvény kationeloszlását pedig — feltételezésünk szerint — e jelleggörbék átlagértékeit összekötő grafikon adja (3. ábra b)).

Nem szabad figyelmen kívül hagyni azonban azt sem, hogy az uralkodó kationok mellett, más kationok is részt vesznek a cserefolyamatokban, illetve az egymást követő nedvesedés és száradás következtében folyton változnak a fázisok koncentrációviszonyai is. Ezért a talajok igen összetett cserefolyamatainak elméleti jellemzéséhez további széles körű kutatómunka szükséges.

### Összefoglalás

Két-két kationos talaj—talajoldat-rendszerek kationtartalmának változását és az ionok kromatográfiai eloszlását tanulmányoztuk a kinetikus kromatográfiai modell felhasználásával. A kapott egyenleteket Na + Ca- és

Na + Mg-rendszerben lejátszódó ioncsere elméleti leírására alkalmaztuk. Számítottuk a Na + Ca- és Na + Mg-tartalmú oldatokkal kezelt heteroionos talajoszlopok adszorbeált kationtartalmának és a talajoldat Na-koncentrációjának változását különböző oszlopmélységeknél. Az elméleti és a kísérleti adatok egyezését kielégítőnek találtuk.

## Irodalom

- [1] BOLT, G. H. & BRUGGENWERT, M. G. M.: Soil Chemistry. A. Basic Elements. Elsevier Sci. Publ. Comp. New York. 1976.
- [2] BOWER, C. A. et al.: Dynamics of cation exchange in soil columns. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. **21**. 20–24. 1957.
- [3] FILEP, GY.: Kromatográfiai elmélet alkalmazása Na-sóoldattal kezelt talajoszlopok kationeloszlásának leírására. Agrokémia és Talajtan. **20**. 157–162. 1971.
- [4] FILEP, G.: Chromatographic interpretation of cation exchange processes in soil columns treated with Na-salt solutions. Agrokémia és Talajtan. Suppl. **23**. 69–76. 1974.
- [5] HIESTER, N. K. & VERMEULEN, T.: Saturation performance of ion exchange and adsorption columns. Chem. Prog. **48**. 505–516. 1952.
- [6] LAI, S. & JURINAK, J. J.: Cation adsorption in onedimensional flow through soils: A numerical solution. Water Resour. Res. **8**. 99–107. 1972.
- [7] LAI, S. & JURINAK, J. J.: The transport of cations in soil columns at different pore velocities. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **36**. 730–733. 1972.
- [8] LAPIDUS, L. & AMUNDSON, N. R.: Mathematics of adsorption in beds. VI. J. Phys. Chem. **56**. 984–988. 1952.
- [9] REINIGER, P. & BOLT, G. H.: Theory of chromatography and its application to cation exchange in soils. Neth. J. Agric. Sci. **20**. 301–313. 1972.
- [10] REINIGER, P. et al.: Simulation of cation exchange and movement in soils. IAEA. Vienna. 151/8. 251–259. 1972.
- [11] RÉDLY, M. & SZABOLCS, I.: Sodium-calcium ion exchange studies in soil columns. X. Mezsd. Kongr. Pöcsv. **10**. 223–233. 1974.
- [12] RIBLE, J. M. & DAVIS, L. E.: Ion exchange in soil columns. Soil Sci. **20**. 301–313. 1955.
- [13] USDA Handbook No. 60.: Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Ed.: RICHARDS, L. A. USDA Washington. 1954.
- [14] VAULT DE, D.: Theory of chromatography. J. Amer. Chem. Soc. **65**. 532–540. 1943.
- [15] VERMEULEN, T. & HIESTER, N. K.: Ion exchange and adsorption column kinetics with uniform partial presaturation. J. Chem. Phys. **22**. 96–101. 1954.

Érkezett: 1978. január 18.

## Chromatographic Interpretation of Cationic Bonds in Heteroionic Soil Columns

GY. FILEP

University for Agricultural Sciences, Debrecen (Hungary)

### Summary

The interaction between a 2 cations containing soil and a 2 cations containing solution, as well as the chromatographic distribution of the ions were investigated using the kinetic chromatographic model. The received equations were used to characterize the ion exchange in the systems Na–Ca and Na–Mg, resp.

Equations (4) and (5) served to calculate the cation content adsorbed by the soil columns and the Na concentration of the soil solution at different depth. The correspon-



dence of the theoretical and experimental data were sufficient (Fig. 2.). The parameters used in the calculations are the following:

$(C_{Na})_0^*$  = initial Na concentration mval/cm<sup>3</sup> in a soil solution with a total concentration signed  $C_0$ ;  $(C_{Na})_0$  = Na concentration in the eluant of the soil column mval/cm<sup>3</sup>;  $C_0$  = total concentration of the eluant mval/cm<sup>3</sup>;  $C_{Na}$  = Na-ion concentration in the soil solution at a given column depth at the end of the process, mval/cm<sup>3</sup>;  $(q_{Na})_0$  = original exchangeable Na content of the soil, mval/g;  $(q_{Na})_0^*$  = quantity of exchangeable Na equal to the Na content of the solution getting into the soil, mval/g;  $q_{Na}$  = adsorbed Na at the end of the process in a given column depth, mval/g;  $Q$  = cation exchange capacity of the soil, mval/g;  $V$  = volume of the eluant solution cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>;  $X$  = column depth, cm;  $\alpha$  = solution coefficient of the column (part of the column volume filled with water) without dimension;  $t_{fs}$  = volume weight of the soil, g/cm<sup>3</sup>;  $K$  = exchange constant of the type Gapon.

It is obvious that the chromatographic distribution does not manifest itself under natural conditions in the described way. Namely the exchange capacity of the adsorbent, the value of the K-constant, the volume weight of the soil, the thickness of the layer change significantly in soils with layers. On the other hand, the permanent changes in the movement of the moisture, i.e. the successive moistening and drying, cause a permanent change of the concentration conditions of the soil phases. Therefore the exchange curves of a given layer describe the material flow proceeding in two directions (Fig. 3.). And the cation distribution of a soil profile may be characterized by the graph joining the average values of the characteristic curves. (Fig. 3.b.).

Table 1. Characteristics of the initial conditions of the hetero-ionic soil-solution systems.

Fig. 1. Pattern of the Na binding of a partly saturated (hetero-ionic) column.  $(C_{Na})_0 > (C_{Na})_0^*$  A) Original condition. B) During elution. C) At the end of the flow.

Fig. 2. Distribution of Na-ions in hetero-ionic chernozem soil columns. 1. Calculated. 2. Measured data.

Fig. 3. Composition of the chromatographic distribution in soils influenced by alternative, up- and downward directed solution flow. a) In a given layer. b) In the soil profile. 1. Characteristic curve. 2. Average value. The arrow shows the direction of flow.

## Chromatographische Deutung der Kationenbindungen in heteroionischen Bodensäulen

GY. FILEP

Agrarwissenschaftliche Universität, Debrecen (Ungarn)

### Zusammenfassung

Es wurde die Wechselwirkung zwischen einem, 2 Kationen enthaltenden Boden und einer, 2 Kationen enthaltenden Lösung, sowie die chromatographische Verteilung der Ionen mit Hilfe des kinetischen chromatographischen Modells untersucht. Die erhaltenen Gleichungen wurden zur Charakterisierung des sich im System Na/Ca und Na/Mg abspielenden Ionenaustausches verwendet.

Mit den Gleichungen (4) und (5) wurde die Gestaltung des durch die Bodensäulen adsorbierten Kationengehaltes und der Na-Konzentration der Bodenlösung in verschiedenen Säulentiefen berechnet. Die Übereinstimmung der theoretischen und Versuchsergebnisse war ausreichend (Abb. 2.). Die bei den Berechnungen verwendeten Parameter waren folgende:

$(C_{Na})_0^*$  = Na-Konzentration im Anfang, mequiv./cm<sup>3</sup> in einer Bodenlösung mit einer Gesamtkonzentration  $C_0$ ;  $(C_{Na})_0$  = Na-Konzentration des Eluanten, mequiv/cm<sup>3</sup>;  $C_0$  = gesamte Konzentration des Eluanten, mequiv/cm<sup>3</sup>;  $C_{Na}$  = Konzentration der Na-Ionen in der Bodenlösung in einer angegebenen Säulentiefe, am Ende des Prozesses, mequiv/cm<sup>3</sup>;  $(q_{Na})_0$  = ursprünglicher austauschbarer Na-Gehalt des Bodens, mequiv/g;  $(q_{Na})_0^*$  = dem Na-Gehalt der in den Boden gelangenden Lösung entsprechende austauschbare Na-Menge, mequiv/g;  $q_{Na}$  = Menge des adsorbierten Na am Ende des Prozesses in einer bestimmten Säulentiefe, mequiv/g;  $Q$  = Kationenaustauschkapazität des Bodens, mequiv/g;  $V$  = Volumen des Eluanten, cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>;  $X$  = Säulentiefe, cm;  $\alpha$  = Lösungskoeff-



физический вес колонки, (der mit Wasser gefüllte Anteil des Säulenvolumens), ohne Dimension;  $t_{fs}$  = Volumengewicht des Bodens, g/cm<sup>3</sup>; K = Austauschkonstante vom Typ Gapon.

Es ist offensichtlich, dass die chromatographische Verteilung unter natürlichen Umständen nicht in der besprochenen Weise zum Ausdruck kommt. In Böden mit Schichten ändert sich nämlich die Austauschkapazität des Adsorbenten, der Wert der K-Konstante, das Volumengewicht des Bodens, die Mächtigkeit der Schichten, usw. sehr beträchtlich. Andererseits ändern sich die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Phasen fortwährend infolge der abwechselnden Auf- und Abwärtsbewegung der Feuchtigkeit, bzw. wegen den aufeinander folgenden Nässe- und Trockenperioden. So sind die Austauschkurven in einer gegebenen Schichte als charakteristische Kurven der in entgegengesetzter Richtung vor sich gehenden Materialbewegung zu betrachten (Abb. 3.). Die Kationenverteilung des Bodenprofils kann durch das Grafikon charakterisiert werden, das die Mittelwerte der charakteristischen Kurven verbindet (Abb. 3b.)

Tab. 1. Charakteristika der hetero-ionischen Boden-Bodenlösung Systeme im Anfangsstadium.

Abb. 1. Schema der Na-Bindung einer teilweise gesättigten (heteroionischen) Säule.  $(C_{Na})_0 > (C_{Na})_0$ . A) Originalzustand. B) Während der Elution. C) Nach Beendigung des Strömens.

Abb. 2. Verteilung der Na-Ionen in hetero-ionischen Tschernosjom-Bodensäulen. 1. Berechnete, 2. Gemessene Werte.

Abb. 3. Zusammensetzung der chromatographischen Verteilung bei Böden, die unter der Einwirkung von abwechselnd auf- und abwärtsströmenden Lösungen stehen. a) In einer gegebenen Schichte. b) Im Bodenprofil. 1. Charakteristische Kurve. 2. Mittelwert. Der Pfeil bezeichnet die Richtung der Strömung.

## Хроматографическая оценка ионной адсорбции в почвенных колонках с различным ионным составом

Д-р. ФИЛЭП

Аграрный Университет, Дебрецен (Венгрия)

### Резюме

Используя кинетическую хроматографическую модель, изучали взаимодействие двухкатионной почвы и двухкатионного раствора, а также хроматографическое распределение ионов.

Полученные уравнения применяли для характеристики ионного обмена, проходящего в системе Na+Ca и Na+Mg.

По уравнениям (3) и (5) рассчитали содержание обменных катионов в почвенных колонках и концентрацию ионов натрия на различной глубине колонки. Совпадение теоретических расчетов и результатов опыта было удовлетворительным (Рисунок 2). При расчетах использовали следующие параметры:

$(C_{Na})_0^*$  = начальная концентрация ионов натрия мг. экв/см<sup>3</sup> в растворе с общей концентрацией  $C_0$ ;  $(C_{Na})_0$  = концентрация ионов натрия в растворе для обработки почвы, мг. экв/см<sup>3</sup>;  $C_0$  = общая концентрация прибавляемого раствора, мг. экв/см<sup>3</sup>;  $C_{Na}$  = концентрация ионов натрия в почвенном растворе на определенной глубине колонки, в конце процесса, мг. экв/см<sup>3</sup>;  $(q_{Na})_0$  = исходное содержание ионов обменного натрия в почве, мг. экв/г;  $(q_{Na})_0^*$  = количество ионов обменного натрия соответствующее содержанию натрия в растворе, приливаемом к почве, мг. экв/г;  $(q_{Na})$  = адсорбированный натрий в конце процесса, на определенной глубине колонки, мг. экв/г;  $Q$  = ёмкость катионного обмена, мг. экв/г;  $V$  = объем раствора добавленного к почве см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>;  $X$  = глубина почвенной колонки, см;  $\alpha$  = фактор раствора (часть объема колонки занятая водой) безразмерный;  $t_{fs}$  = объем почвы в г/см<sup>3</sup>;  $K$  = постоянная обмена по Гапону.

Разумеется, что хроматографическое распределение в природных условиях получает свое выражение другим методом. В слоистых почвах ёмкость поглощения адсорбента, величина константы-K, объемный вес почвы, мощность слоя и т. д. значительно изменяются. Кроме того, изменяющееся направление движение влаги вверх и вниз, т. е. в результате чередующегося увлажнения и высыхания, концентрация фаз беспрестанно изменяется. Так кривые обмена для одного определенного слоя почвы воспринимаются как характер-

ные кривые переноса материала в двух направлениях. (Рис. 3.) Распределение катионов в почвенном разрезе характеризуется графиком, связывающим средние величины этих характерных кривых (Рис. 3. б).

*Табл. 1.* Показатели исходного состояния гетероионных систем почва — почвенный раствор.

*Рис. 1.* Схема адсорбции ионов натрия в частично насыщенной колонке (гетероионной).  $(C_{Na})_0$   $(C_{Na})^*$ . А) Исходное состояние. В) В ходе прибавления раствора. С) В момент прекращения протекания раствора.

*Рис. 2.* Распределение ионов натрия в почвенной колонке с гетероионным черноземом. 1. Расчитано. 2. Измерено.

*Рис. 3.* Сложность хроматографического распределения в почвах, находящихся под влиянием восходящего и нисходящего потока растворов. а) В одном определенном слое. б) В почвенном разрезе. 1. Характерные кривые. 2. Средние величины. Стрелка обозначает направление движения потока.